

Bibliographic Information

Substituted thio ether compounds. Pander, Hans J.; Koenig, Karl H.; Kiefer, Hans. (Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG). Ger. Offen. (1972), 12 pp. CODEN: GWXXBX DE 2045905 19720423 Patent written in German. Application: DE 70-2045905 19700917. CAN 77:5007 AN 1972:405007 CAPLUS (Copyright 2005 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
DE 2045905	A	19720323	DE 1970-2045905	19700917
CH 562788	A	19750613	CH 1971-11878	19710812
FR 2106292	A5	19720428	FR 1971-33537	19710917

Priority Application

DE 1970-2045905	A	19700917
-----------------	---	----------

Abstract

Reaction of RSCH₂CMe₂OH with HCN in the presence of H₂SO₄ gave RSCH₂CMe₂NH₂ (I) (R = Me, Et, or cyclohexyl). Similarly, EtSCH₂CMe₂OH with RCN gave EtSCH₂CMe₂NHCOR (R = Me, Ph, ClCH₂, or p-O₂NC₆H₄). I with COCl₂ gave RSCH₂CMe₂NCO; also prepd. were RSCH₂CHR₁NCO (R, R₁ = Me, Me; Et, Me; Pr, Me; Me, Et; and Et, Et). RSCH₂CMe₂NCO (R = Me, Et) with m-HOC₆H₄NHCO₂Me gave m-RSCH₂CMe₂NHCO₂C₆H₄NHCO₂Me.

BLANK PAGE

⑤

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Int. Cl.:

C 07 c, 149/24

C 07 c, 149/26

C 07 c, 161/00

C 07 c, 119/04

⑤2

Deutsche Kl.:

12 q, 32/01

12 o, 25

12 o, 17/01

12 b, 22

⑩

⑪

Offenlegungsschrift 2 045 905

②1

Aktenzeichen: P 20 45 905.6

②2

Anmeldetag: 17. September 1970

④3

Offenlegungstag: 23. März 1972

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum: —

③3

Land: —

③1

Aktenzeichen: —

⑤4

Bezeichnung: Substituierte Thioätherverbindungen

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

⑦2

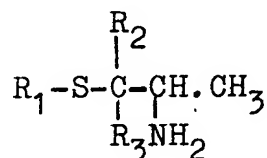
Als Erfinder benannt: Pander, Hans Joachim, 6700 Ludwigshafen;
König, Karl-Heinz, Dr., 6710 Frankenthal;
Kiefer, Hans, Dr., 6706 Wachenheim

BLANK PAGE

Substituierte Thioätherverbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft wertvolle neue substituierte Thioätherverbindungen, die eine NH-Gruppe enthalten und Verfahren zu ihrer Herstellung.

Thioätheramine sind wertvolle Ausgangsprodukte für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln (USA-Patentschrift 2 818 365) und Pharmazeutika (belgische Patentschrift 699 422). Sie finden außerdem Verwendung als Vulkanisationsbeschleuniger. Thioätheramine der allgemeinen Formel



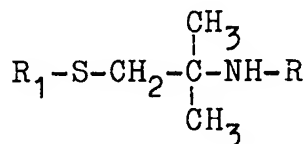
werden in bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Thioalkylchloride oder -bromide mit Ammoniak unter erhöhtem Druck bei Temperaturen von 60° bis 150°C hergestellt (USA-Patentschrift 2 769 839).

Die bekannte Umsetzung von Acetylenalkoholen mit Mercaptanen in Gegenwart eines quecksilberhaltigen Katalysators führt unter gleichzeitiger Hydratisierung der Kohlenstoffdreifachbindung zum entsprechenden Ketosulfid, das nach Umsetzung zum entsprechenden Thiooxim zum Mercaptoamin reduziert werden kann (J.org.Chem. 30 (1965), 592 - 597).

Es ist ferner bekannt, daß sich sekundäre und tertiäre Alkohole mit Blausäure in Gegenwart stark saurer Kondensationsmittel z.B. konzentrierter Schwefelsäure zu N-substituierten Formamiden umsetzen lassen, die man nach einem der üblichen Verfahren zu den entsprechenden Aminen verseifen kann (Houben-Weyl: "Methoden der organischen Chemie", 4. Auflage, Bd. 11, Teil 1, Seite 994 - 1000).

2045905

Es wurde nun gefunden, daß man substituierte Thioätherverbindungen der allgemeinen Formel

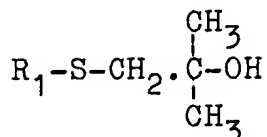


in der

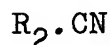
R Wasserstoff oder den Rest $\text{R}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-}$,

R₁ Wasserstoff, einen aliphatischen Rest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen cycloaliphatischen Rest mit 5 bis 6 Ringkohlenstoffatomen,

R₂ Wasserstoff, einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest bedeutet, der gegebenenfalls durch ein oder mehrere Halogenatome und/oder Nitro- und/oder Alkoxygruppen substituiert sein kann, erhält, wenn man Thioätheralkohole der allgemeinen Formel



mit Nitrilen der allgemeinen Formel



in denen R₁ und R₂ die oben genannten Bedeutungen haben, in Gegenwart eines stark sauren Kondensationsmittels umgesetzt und gegebenenfalls das entstandene N-substituierte Thioätheramid zum entsprechenden Thioätheramin hydrolysiert.

Thioätheralkohole der oben genannten Formel sind technisch leicht zugänglich z.B. durch Umsetzung von Isobutyleneoxid mit Mercaptanen.

Man führt das erfindungsgemäße Verfahren z.B. so durch, daß man konzentrierte Schwefelsäure und wasserfreie Blausäure oder ein organisches Nitril in einer Rührapparatur mischt und den Thioätheralkohol bei Temperaturen von -40 bis +80°C, vorzugsweise bei -20 bis +50°C portionsweise zu der Mischung zugibt. Die Konzentration der Schwefelsäure beträgt 80 bis 100 Gew.%, vor-

2045905

zugsweise 90 bis 96 Gew.%. Pro Mol Thioätheralkohol werden 1 bis 8 Mol konzentrierte Schwefelsäure, bevorzugt 2 bis 4 Mol, und 1 bis 10 Mol Blausäure bzw. Nitril, vorzugsweise 2 bis 8 Mol Blausäure bzw. 1 bis 2 Mol eines entsprechenden Nitrils eingesetzt.

Als saures Kondensationsmittel kann anstelle von konzentrierter Schwefelsäure z.B. auch 80 bis 100 gewichtsprozentige Phosphorsäure verwendet werden.

Die Umsetzung kann in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels z.B. Dimethyl-, Diäthyl- oder Di-n-butyläther, Dioxan, Cyclohexan, Methylcyclohexan oder Eisessig durchgeführt werden. In manchen Fällen, wenn z.B. R_1 der allgemeinen Formel einen sek.-Alkylrest bedeutet, erhält man besonders gute Ergebnisse durch Verwendung von Di-prim-Äthern als Lösungsmittel z.B. Dimethyl-, Diäthyl-, Di-n-butyläther oder Dioxan.

Will man gegebenenfalls die freien Thioätheramine gewinnen, setzt man vorzugsweise Blausäure als Nitrilkomponente ein. In diesem Fall kann man gegebenenfalls überschüssige Blausäure als Lösungsmittel verwenden, die bei der folgenden Hydrolyse des gebildeten N-substituierten Formamids destillativ zurückgewonnen werden kann.

Für die Reaktion können außer Blausäure z.B. folgende Nitrile eingesetzt werden:

Acetonitril, Propionitril, Butyronitril, Benzonitril, Tolunitril, Chloracetonitril, β -Chlorbutyronitril, p-Nitrobenzonitril, 3,5-Dichlorbenzonitril, 2,6-Dichlorbenzonitril, 3-Chlor-5-nitrobenzonitril, 3-Chlor-5-methoxybenzonitril, 3,5-Dinitrobenzonitril, 3,5-Di-methoxybenzonitril.

Die Reaktionszeit hängt wesentlich davon ab, wie schnell es gelingt, die bei der Umsetzung frei werdende Wärme aus der Reaktionsmischung abzuführen.

Man kann die Reaktion diskontinuierlich, z.B. in einem Rührkolben oder einem Rührkessel, oder aber auch in einem kontinuierlich arbeitenden System, z.B. in einem Mischkreis, durchführen.

2045905

In jedem Fall muß die Möglichkeit bestehen, die bei der Reaktion auftretende erhebliche Reaktionswärme abzuführen. Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch mit der 1 bis 10-fachen Menge Eis oder Wasser versetzt. Das gebildete N-substituierte Amid kann an dieser Stelle gegebenenfalls nach einer der üblichen Methoden isoliert werden. Hat man für die Reaktion ein Lösungsmittel eingesetzt, so kann dieses gegebenenfalls gleichzeitig als Extraktionsmittel für das gebildete N-substituierte Amid dienen. Wurde die Reaktion ohne Lösungsmittel durchgeführt, kann man kristallisierende Amide gegebenenfalls durch Filtration gewinnen. In vielen Fällen ist es günstig, das wässrige, schwefelsaure Reaktionsgemisch vor der Abtrennung des Amids mit Natronlauge zu neutralisieren.

Zur Gewinnung des Thioätheramins ist es nicht erforderlich, das vorliegende N-substituierte Thioätheramid zu isolieren. Die Reaktion wird in diesem Fall vorzugsweise mit wasserfreier Blausäure durchgeführt. Nach der Hydrolyse des ausreagierten Reaktionsgemisches mit der 1 bis 10fachen Menge Wasser wird der gegebenenfalls eingesetzte Überschuß an Blausäure destillativ zurückgewonnen. Dabei wird gleichzeitig das im Destillationsumpf zurückbleibende N-substituierte Formamid verseift.

Eventuell nicht umgesetzter Thioätheralkohol wird durch anschließende Wasserdampfdestillation oder Extraktion, gegebenenfalls mit dem für die Reaktion eingesetzten Lösungsmittel, vom sauren Reaktionsgemisch abgetrennt. Nach Zusatz von stärker basischen Mitteln wie z.B. Alkalihydroxid oder Calciumhydroxid kann das freie Thioätheramin nach einer der üblichen Methoden abgetrennt werden.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Thioätheramide und Thioätheramine, die bisher nicht bekannt sind, werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in guten Ausbeuten erhalten und zeichnen sich durch eine besonders hohe Reinheit aus. Sie eignen sich in hervorragendem Maße als Vulkanisationsbeschleuniger und als Ausgangsprodukte für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln und Pharmazeutika. Teilweise zeigen die erfindungsgemäßen Substanzen pestizide Wirkung.

Beispiel 1

In einem Rührkolben, der mit Thermometer, Rückflußkühler und zwei Tropftrichtern versehen ist, werden unter Kühlung 200 Teile konzentrierte, 96-gewichtsprozentige Schwefelsäure und 405 Teile wasserfreie Blausäure gemischt. Unter weiterer intensiver Kühlung werden innerhalb von etwa zwei Stunden bei -15 bis -20°C gleichzeitig 500 Teile konzentrierte, 96-gewichtsprozentige Schwefelsäure und 352 Teile 1-Methylthio-2-methylpropanol-2 portionsweise zugegeben. Man läßt etwa eine Stunde unter gleichzeitiger Steigerung der Temperatur auf $+10$ bis $+20^{\circ}\text{C}$ nachreagieren und hydrolysiert das Reaktionsgemisch anschließend durch Zugabe von 2000 Teilen Eis. Nach Rückgewinnung der überschüssigen Blausäure durch Destillation über eine kleine Füllkörperkolonne werden durch Wasserdampfdestillation 19 Teile Neutralbestandteile isoliert, die nach gaschromatographischer Analyse zu 60 % aus dem Alkylthioalkohol (Ausgangsprodukt) bestehen. Die schwefelsaure Lösung wird unter Kühlung mit 1200 Teilen 50 %iger Natronlauge versetzt und das sich abscheidende Thioamin abgetrennt. Die wässrige Phase wird noch zweimal mit je 300 Teilen Benzol extrahiert. Man vereinigt die organische Phase mit den Benzolextrakten und trocknet die Lösung über Ätzkali. Durch fraktionierte Destillation erhält man nach Abtrennung des Lösungsmittels 296 Teile 1-Methylthio-2-methylpropylamin-2 vom Siedepunkt 39°C bei 11 Torr, das sind 88 % der Theorie, bezogen auf umgesetzten Thioalkohol. Die Reinheit des erhaltenen Thioamins ist laut gaschromatographischer Analyse $>9,5$ % (Aminzahl gefunden: 474; berechnet: 472).

Beispiel 2

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden unter Kühlung 100 Teile konzentrierte, 96-gewichtsprozentige Schwefelsäure und 304 Teile wasserfreie Blausäure gemischt. Unter weiterer Kühlung mit einem Kältebad gibt man innerhalb von etwa einer Stunde bei -10°C gleichzeitig 425 Teile konzentrierte, 96-gewichtsprozentige Schwefelsäure und 300 Teile 1-Äthylthio-2-methylpropanol-2 portionsweise zu. Nach kurzer Nachreaktionszeit wird das Reaktionsgemisch auf 2400 Teile Eis gegossen und die überschüssige Blau-

2045905

säure durch Destillation zurückgewonnen. Nach Abtrennung von 22 Teilen nicht basischer Anteile wird die schwefelsaure Lösung mit 1200 Teilen ca. 50-gewichtsprozentiger Natronlauge versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige alkalische Lösung noch zweimal mit je 300 Teilen Benzol extrahiert. Man vereinigt organische Phase und Benzolextrakte und trocknet die erhaltene Lösung über Ätzkali. Durch fraktionierte Destillation erhält man nach Abtrennung des Benzols 250 Teile 1-Äthylthio-2-methylpropylamin-2 vom Siedepunkt 69 bis 70°C bei 14 Torr. Die Aminzahl des Destillats beträgt 420 (berechnet: 422), die gaschromatographische Reinheit ist >99,5 %.

Beispiel 3

In einer Rührapparatur werden 156 Teile 92-gewichtsprozentige Schwefelsäure, 121 Teile wasserfreie Blausäure und 195 Teile Di-n-butyläther gemischt. Unter Kühlung gibt man innerhalb einer halben Stunde bei 0°C 94 Teile 1-Cyclohexylthio-2-methylpropanol-2 portionsweise zu. Man läßt weitere zwei Stunden nachreagieren und versetzt die Reaktionsmischung mit 450 Teilen Eis. Durch fraktionierte Destillation werden überschüssige Blausäure und Di-n-butyläther zurückgewonnen. Die als Rest verbleibende schwefelsaure Lösung wird mit 400 Teilen ca. 50-gewichtsprozentiger Natronlauge und 200 Teilen Benzol versetzt und eine Stunde unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen trennt man die organische Phase ab und trocknet sie über Kaliumhydroxid. Durch fraktionierte Destillation erhält man 80 Teile 1-Cyclohexylthio-2-methyl-propylamin-2 vom Siedepunkt 52 bis 53°C bei 0,1 Torr. Aminzahl gefunden 301 (berechnet: 300); Reinheit laut gaschromatographischer Analyse >99,5 %. Ausbeute: 86 % der Theorie.

Beispiel 4

In einer Rührapparatur werden zu einer Mischung aus 50 Teilen konzentrierter 96-gewichtsprozentiger Schwefelsäure und 60 Teilen Acetonitril unter Kühlung bei 0°C 13,5 Teile 1-Äthylthio-2-methylpropanol-2 portionsweise zugegeben. Man läßt kurze Zeit bei 10°C nachreagieren und versetzt die Reaktionsmischung mit 150 Teilen

2045905

Eiswasser. Nach dem Neutralisieren mit der berechneten Menge 50-gewichtsprozentiger Natronlauge wird die aufschwimmende organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird mit 50 Teilen Benzol extrahiert. Man vereinigt beide Lösungen und trocknet über Natriumsulfat. Die fraktionierte Destillation liefert nach Abtrennung des Lösungsmittels und des überschüssigen Nitrils 14,3 Teile N-(1-Äthylthio-2-methylpropyl)-2-acetamid vom Siedepunkt 83°C bei 0,1 Torr.

Beispiel 5

Zu einer Mischung aus 50 Teilen konzentrierter, 96-gewichtsprozentiger Schwefelsäure, 11 Teilen Benzonitril und 65 Teilen Di-n-butyläther setzt man unter Rühren portionsweise eine Lösung aus 13,5 Teilen 1-Äthylthio-2-methylpropanol-2 und 13 Teilen Di-n-butyläther. Die Temperatur wird dabei durch Kühlung bei 0°C gehalten. Nach beendeter Zugabe läßt man die Temperatur auf 20°C steigen und rührt 3 Stunden nach. Man versetzt mit 200 Teilen Eiswasser, trennt die organische Phase ab und wäscht sie mit wässriger Natriumbicarbonatlösung. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Man erhält 18,5 Teile N-(1-Äthylthio-2-methylpropyl)-2-benzamid vom Siedepunkt 135°C bei 0,01 Torr (Schmelzpunkt 58 bis 60°C), das sind 78 % der Theorie bezogen auf umgesetzten Thioätheralkohol.

Beispiel 6

In einem Rührkolben werden 50 Teile 96-gewichtsprozentige Schwefelsäure, 11 Teile γ -Nitrobenzonitril und 26 Teile Di-n-butyläther vorgelegt. Unter Rühren und äußerer Kühlung gibt man bei 0°C eine Mischung aus 13 Teilen Di-n-butyläther und 13,5 Teilen 1-Äthylthio-2-methylpropanol-2 portionsweise zu. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur stehen, versetzt die Reaktionsmischung mit 150 Teilen Eiswasser und 64 Teilen 50 %iger Natronlauge und saugt das kristallin anfallende Reaktionsprodukt ab. Nach Umkristallisieren aus Methanol erhält man 10,5 Teile N-(1-Äthylthio-2-methylpropyl)-2-p-nitrobenzamid vom Schmelzpunkt 89 bis 90°C .

Beispiel 7

Zu einer Mischung aus 31 Teilen 92-gewichtsprozentiger Schwefelsäure und 30,5 Teilen Chloracetonitril werden unter Kühlung bei 0 bis 5°C 13,5 Teile 1-Äthylthio-2-methylpropanol-2 portionsweise zugegeben. Man läßt 3 Stunden nachreagieren, gießt das Reaktionsgemisch auf eine Mischung aus 40 Teilen ca. 50-gewichtsprozentiger Natronlauge und 100 Teilen Eis und extrahiert viermal mit je 30 Teilen Benzol. Die benzolische Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert destilliert. Nach Abtrennung des Lösungsmittels erhält man 17,0 Teile N-(1-Äthylthio-2-methylpropyl)-2-chloracetamid vom Siedepunkt 92 bis 94°C bei 0,1 Torr, das sind 81 % der Theorie bezogen auf umgesetzten Thioätheralkohol.

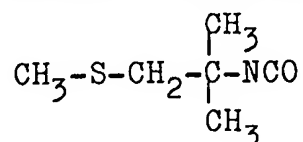
In entsprechender Weise können ferner beispielsweise folgende Thioätherverbindungen hergestellt werden:

1-(α,α -Dimethylpropylthio)-2-methyl-propylamin-2,
 1-(β -Methylbutylthio)-2-methyl-propylamin-2,
 1-(Laurylthio)-2-methylpropylamin-2,
 N-(1-Methylthio-2-methylpropyl)-2-(3'-chlor-5'-nitrobenzamid),
 N-(1-Methylthio-2-methylpropyl)-2-(3'-chlor-5'-methoxybenzamid),
 N-(1-Methylthio-2-methylpropyl)-2-(3',5'-dinitrobenzamid),
 N-(1-Methylthio-2-methylpropyl)-2-(3',5'-dimethoxybenzamid).

Durch Umsetzung der substituierten Thioätherverbindungen mit Phosgen sind die entsprechenden Isocyanate erhältlich, die mit Phenolderivaten zu Biscarbamaten umgesetzt werden können, die gute herbizide Wirkungen zeigen. Die folgenden Beispiele erläutern diese Umsetzungen.

Beispiel 8

α,α -Dimethyl- β -(methylthio)-äthylisocyanat

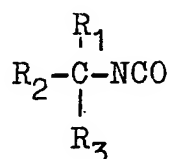



Das für die Umsetzung verwendete α,α -Dimethyl- β -(methylthio)-äthylamin (I) ist aus der Reaktion von Isobutylenoxid mit Methyl-

2045905

mercaptan und anschließender Ritter-Reaktion des entstehenden Alkohols erhältlich. 255 Teile I löst man in 1000 Teilen Toluol, leitet bis zur stark salzsauren Reaktion HCl-Gas ein und phosgeniert anschließend bei 100°C. Das Reaktionsprodukt wird destilliert. Kp₂₀ 76°C.

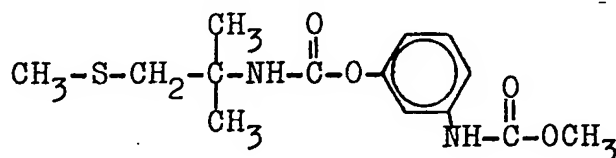
In entsprechender Weise - wie im Beispiel 8 beschrieben - lassen sich die folgenden Verbindungen herstellen



R ²	R ¹	R ³	Kp
CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S-C ₂ H ₅	Kp ₂₀ 84 - 85°
CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S- 	Kp ₁₆ 113 - 5°
CH ₃	H	-CH ₂ -S-CH ₃	Kp ₂₀ 70 - 72°
CH ₃	H	-CH ₂ -S-C ₂ H ₅	Kp ₂₅ 78 - 80°
CH ₃	H	-CH ₂ -S-C ₃ H _{7-n}	Kp ₂₀ 88 - 90°
CH ₃ CH ₂	H	-CH ₂ -S-CH ₃	Kp _{0,5} 54°
CH ₃ CH ₂ -	H	-CH ₂ -S-C ₂ H ₅	Kp ₁₀ 65°

Beispiel 9

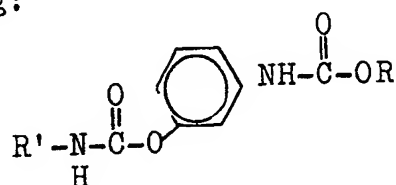
N- α,α -Dimethyl- β -(methylthio)-äthylcarbaminsäure-m-carbomethoxyaminophenylester



Zu einer Lösung von 22 Gew.-Teilen 3-Methoxycarbamoylamidophenol in 180 Gew.-Teilen Toluol werden - unter Zusatz von 0,5 Gew.-Teilen Triäthylamin - 17,4 Gew.-Teile α,α -Dimethyl- β -(methylthio)äthylisocyanat bei 70 bis 80°C zugetropft. Man erhitzt noch 6 Stunden am Rückfluß, saugt kalt das ausgefallene Biscarbamat (27 Gew.-Teile) ab und kristallisiert es aus Benzol um. Fp. 121 bis 122°C.

2045905

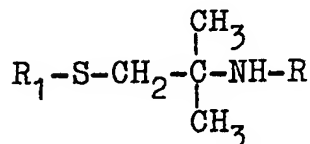
Weitere zahlreiche Biscarbamate lassen sich in entsprechender Weise herstellen; einige Verbindungen zeigt die nachfolgende Aufstellung:



Ausgangsprodukte	R'	Endprodukte R	Fp.
$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OCH}_3$ $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{NCO}$	$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	CH_3-	119-121°C
$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OCH}_3$ $\text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{NCO}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	CH_3-	96-97°C
$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OCH}_3$ $\text{H}-\text{S}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{NCO}$	$\text{H}-\text{S}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	CH_3	
$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{NCO}$	$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	
$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{NCO}$	$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	C_2H_5-	
$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{NCO}$	$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$	

Patentansprüche

1. Substituierte Thioätherverbindungen der allgemeinen Formel



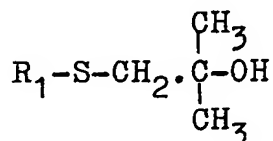
in der

R Wasserstoff oder den Rest $\text{R}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$,

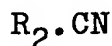
R_1 Wasserstoff, einen aliphatischen Rest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen cycloaliphatischen Rest mit 5 bis 6 Ringkohlenstoffatomen,

R_2 Wasserstoff, einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest bedeutet, der gegebenenfalls durch ein oder mehrere Halogenatome und/oder Nitro- und/oder Alkoxygruppen substituiert sein kann.

2. Verfahren zur Herstellung von substituierten Thioätherverbindungen wie im Anspruch 1 gekennzeichnet, dadurch gekennzeichnet, daß man Thioätheralkohole der allgemeinen Formel



mit Nitrilen der allgemeinen Formel



wobei R_1 und R_2 die oben genannten Bedeutungen haben, in Gegenwart eines stark sauren Kondensationsmittels umgesetzt und gegebenenfalls das entstandene N-substituierte Thioätheramid zum entsprechenden Thioätheramin hydrolysiert.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man konzentrierte Schwefelsäure oder konzentrierte Phosphorsäure als saures Kondensationsmittel verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung der freien Thioätheramine vorzugsweise Blausäure als Nitrilkomponente verwendet.

BLANK PAGE